

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-144475

(43) Date of publication of application: 11.06.1993

(51)Int.CI.

H01M 10/40 H01M 4/02

(21)Application number : 03-332927

(71)Applicant: FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing:

22.11.1991

(72)Inventor: YAMAMOTO KOHEI

HARADA YOSHIRO KITAKATA MASAKAZU

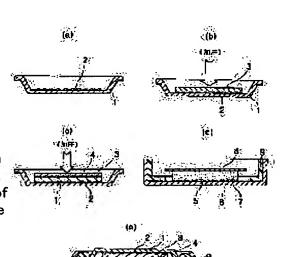
TANAKA HIDETOSHI

(54) MANUFACTURE OF COIN FORM LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a negative electrode of a coin type lithium secondary battery from curving when aluminum and lithium are turned into alloy by forming the negative electrode from an aluminum plate and a lithium plate, and controlling the thickness ratio of the aluminum plate to the lithium plate.

CONSTITUTION: A current collecting net 2 of stainless steel etc., is provided previously at the inner bottom surface of a negative electrode case 1 in a consolidated structure. To this net 2, an aluminum plate 3 embodied in pellet form is attached by press with a pressure of 3t, and thereover a lithium plate 4 embodied in pellet form is attached by press with a pressure of 20kg. The thickness of the aluminum plate 3 is between 1.3-5 times as large as that of the lithium plate 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

3151027 [Patent number] 19.01.2001 [Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

6/3/2005

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the coin form lithium secondary battery characterized by what it has the process which sticks an aluminum plate to the current collection side of a negative-electrode case by pressure, and sticks a lithium plate to said aluminum plate by pressure after that in the manufacture approach of a coin form lithium secondary battery of completing within a case the lithium-aluminium alloy which constitutes a negative electrode, and the thickness of said aluminum plate is in the 1.3 to 5 times as much range as the thickness of a lithium plate.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the coin form lithium secondary battery which prevents that the thickness of the whole cell exceeds a value of standard by considering the bow of a negative electrode as a cause.

[0002]

[Description of the Prior Art] A coin form lithium secondary battery consists of the separators and nonaqueous electrolyte which intervene between a positive electrode, a lithium negative electrode, and forward [these] and a negative electrode, and has come to contain these in a coin form case.

[0003] That to which the lithium negative electrode alloyed aluminum is used. There are some which complete within a case the lithium-aluminum alloy which constitutes a negative electrode as this alloying approach. Generally, an aluminum plate is stuck to the current collection side of a negative-electrode case by pressure, a lithium plate is stuck to said aluminum plate by pressure after that, and it is made to alloy within a case by aging by this approach.

[0004] However, since it is the laminated structure of an aluminum plate and a lithium plate, while a negative electrode curves with dilatation of a lithium-aluminum alloy, increasing the thickness of a case as a result, making thickness of the whole cell larger than a value of standard and reducing the product yield, when a negative electrode exfoliated from a current collection side, the fault in which the cell engine performance also deteriorates had arisen.

[0005] As this cure, by the former, the approach using the thing of three layer systems of an aluminum plate which carried out the laminating of the lithium plate up and down, the method of making an aluminum plate and a lithium plate alloy compulsorily by the laminating postheat treatment as indicated by b. JP,3-110756,A, and approach [of engraving a slot on dilatation or a contraction generating side, and a reverse field as indicated by c. JP,2-119354,U] ** are proposed as indicated by a., for example, JP,62-123663,A.

[0006] However, there were the following troubles in these approaches.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, by the approach of a., since it was three layer systems, the process was complicated, since [of a lithium and the fixture for sticking by pressure] it stuck and **** happened by both sides, handling is difficult and there was constraint on manufacture. Moreover, since it is not taken into consideration at all about the relation of the thickness of a lithium plate and an aluminum plate, the bow of a negative electrode cannot be prevented fundamentally.

[0008] Moreover, by the approach of b., in order to heat at 300-400 degrees C which is more than the melting point (180 degrees C) of a lithium, were easy to generate an oxide film, had to press down mixing of the oxygen in a manufacture ambient atmosphere, or moisture as much as possible, and, similarly the constraint on manufacture arose, and also the cycle property of the cell made by this approach was inferior compared with what is alloyed by the lamination of the lithium and aluminum which were left in the cell.

[0009] Furthermore, by the approach of c., although the bow of a negative electrode is pressed down to some extent, its process is complicated, and the electric capacity-loss had produced only the part in which the slot is formed.

[0010] This invention was made in view of said trouble, and the object is managing the board thickness ratio of the aluminum plate and lithium plate which constitute a negative electrode, and is to offer the manufacture

6/3/2005





approach of the coin form lithium secondary battery which does not produce inconvenience, such as a bow of a negative electrode, on the occasion of alloying of aluminum.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said object, this invention is equipped with the process which sticks an aluminum plate to the current collection side of a negative-electrode case by pressure, and sticks a lithium plate to said aluminum plate by pressure after that in the manufacture approach of a coin form lithium secondary battery of completing within a case the lithium-aluminium alloy which constitutes a negative electrode, and is characterized by the thickness of said aluminum plate being in the 1.3 to 5 times as much range as the thickness of a lithium plate.

[0012]

[Function] Since the process of alloying is performed when a lithium invades into aluminum, the part which near the boundary of aluminum and a lithium alloyed expands and the aluminum part which does not participate in a reaction does not expand, if the thickness of the part of aluminum is thick more than fixed, it will be small pressed down by extent which does not produce a bow at all with the flexural rigidity of an aluminum part, or can be disregarded. It is checked that, as for this value, there should just be [1.3-time thickness of the minimum aluminum plate] thickness of a lithium plate by the board thickness ratio. Moreover, since the negative-electrode active material capacity only depending on the amount of a lithium is insufficient and effect arises in a cell property exceeding 5 times in being thick, the ratio becomes what has the 1.3 to 5 times as many desirable range as this.

[0013]

[Example] Hereafter, one example of this invention is explained to a detail using a drawing. <u>Drawing 1</u> (a) - (e) shows the manufacture procedure of the coin form lithium secondary battery by this invention. In (a), the current collection networks 2, such as a product made from stainless steel, are first united with the inner base of the negative-electrode case 1 beforehand. As shown on this current collection network 2 at (b) and (c), press sticking by pressure of the aluminum plate 3 formed in the pellet type is carried out by the pressure of 3t, and press sticking by pressure of the lithium plate 4 subsequently to a pellet type formed on this aluminum plate 3 is carried out by the pressure of 20kg.

[0014] At this time, cell thickness is not increased on the occasion of next alloying by making thickness of an aluminum plate 3 into the 1.3 to 5 times as many range as this to the thickness of the lithium plate 4. That is, since the process of alloying is performed when a lithium invades into aluminum, the part which near the boundary of aluminum and a lithium alloyed expands and the aluminum part which does not participate in a reaction does not expand, if the thickness of the part of aluminum is thick more than fixed, it will be small pressed down by extent which does not produce the bow of a negative electrode at all with the flexural rigidity of an aluminum part, or can be disregarded. This value is checked by the measurement result which it mentions later that there should just be [1.3-time thickness of the minimum aluminum plate] thickness of a lithium plate by the board thickness ratio. Moreover, since effect arises in a cell property exceeding 5 times in being thick, the 1.3 to 5 times as many range of the ratio as this is desirable.

[0015] Apart from the above process, as shown in <u>drawing 1</u> (d), the positive electrode 7 formed in the inner base of the positive-electrode case 6 which united the current collection network 5 with the inner base at the pellet type is arranged, a separator 8 is arranged on this top face, and that to which liquid absorption of the electrolytic solution was carried out is prepared.

[0016] A positive electrode 7 mixes the carbon as an electric conduction agent, and the Teflon powder as a binder with the manganese dioxide which doped the lithium beforehand at a rate of 6:1:0.25, fabricate them to the pellet type after granulation, and it is made to stick them to the current collection network 5 by pressure, and carries out desiccation heat treatment.

[0017] As for a separator 8, the thing of the two-layer structure to which the laminating of the negative-electrode side was carried out so that a micro porous film and positive-electrode side might serve as a nonwoven fabric side is used.

[0018] Furthermore, as the electrolytic solution, 1:1:0.5/1 mol/l of PC+DME+DO/LiClO4 are used. [0019] And if the negative-electrode case 1 made from the process of (c) in the desiccation ambient atmosphere is fitted into the positive-electrode case 6 through the obturation gasket 9 and opening of a case 6 is closed, as shown in (e), the coin form lithium secondary battery by which internal seal was carried out will be completed.





[0020] By leaving it after completion, the internal lithium plate 4 will alloy this cell in an interface with an aluminum plate 3, and a lithium negative electrode will complete it. In addition, progress becomes slow at the degree of pole at extent regarded as having completed it mostly when the alloying of a lithium to aluminum was set to 50:50 by both atomic ratio, and this event has become about 40 days after cell completion.

[0021] In the above configuration, as a result of manufacturing ML2016 form cell into which various ratios of the thickness of said aluminum plate 3 and lithium plate 4 were changed and investigating the thickness after progress on the 40th, the measurement result of drawing 2 was obtained. In addition, the average of the thickness (total amount) of ML2016 form cell immediately after assembly is 1.52mm, and the specification of the maximum thickness is 1.6mm. When the thickness ratio of aluminum/lithium was less than 1.3 so that clearly from the result shown in this drawing, it was checked that the bow has occurred inside the increase of thickness and a negative electrode from the value of standard. These samples are poor as a product, though natural.

[0022] Moreover, as a result of manufacturing ML2032 form cell into which various ratios of the thickness of said aluminum plate 3 and lithium plate 4 were changed and investigating the thickness after progress on the 40th, the measurement result of <u>drawing 3</u> was obtained. In addition, the average of the thickness (total amount) of ML2032 form cell immediately after assembly is 3.05mm, and the specification of the maximum thickness is 3.2mm. When the thickness ratio of aluminum/lithium was less than 2.0 so that clearly from the result shown in this drawing, it was checked that the bow has occurred inside the increase of thickness and a negative electrode extremely from the value of standard. Moreover, in this way, it was checked that the effect by the bow of a negative electrode is remarkable, so that it was a cell with thick thickness.

[0023] Furthermore, though natural, since these defectives are in the condition that the negative electrode exfoliated from the charge collector, the current collection engine performance of a negative electrode is also spoiled, and a cell property also deteriorates.

[Effect of the Invention] As the example explained to the detail above, according to the manufacture approach of the coin form lithium secondary battery concerning this invention, by making the ratio of the board thickness of aluminum to the board thickness of a lithium into the 1.3 to 5 times as many range as this, it prevents that the thickness of the whole cell exceeds a value of standard by considering the bow of a negative electrode as a cause, and the yield can be improved. Moreover, manufacture is easier than which the conventional approach, and there is an advantage which the nonconformity on the difficulty or structure on manufacture does not have, either.

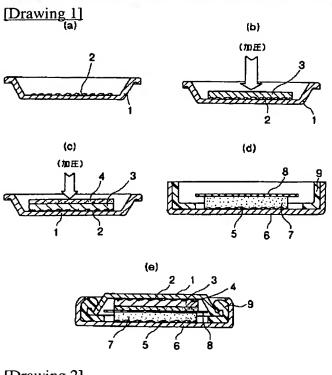
[Translation done.]

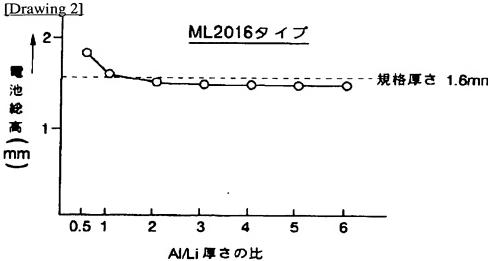
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

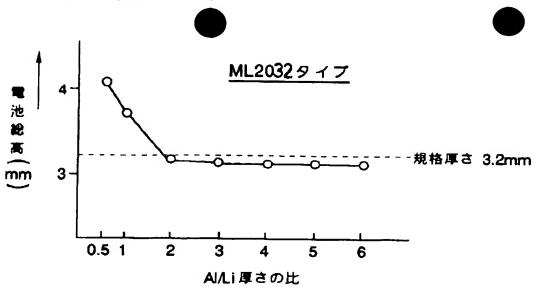
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS





[Drawing 3]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平5-144475

(43)公開日 平成5年(1993)6月11日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

FΙ

技術表示箇所

H01M 10/40

4/02

Z D

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 5 頁)

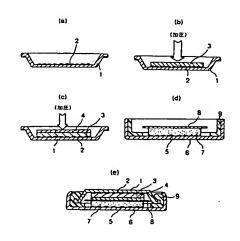
(21)出願番号	特願平3-332927	(71)出願人	000237721
			富士電気化学株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)11月22日		東京都港区新橋5丁目36番11号
		(72)発明者	山本 浩平
			東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
			化学株式会社内
		(72)発明者	原田 吉郎
			東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
			化学株式会社内
		(72)発明者	北方雅一
			東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
			化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 一色 健輔 (外2名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】コイン形リチウム二次電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 コイン形リチウム二次電池の負極を構成する アルミニウム板とリチウム板の板厚比を管理すること で、アルミニウムとリチウムとの合金化に際して負極の 湾曲を生じさせないようにする。

【構成】 負極ケース1の内底面には、あらかじめステ ンレス製などの集電ネット2が一体化されている。この 集電ネット2上に、ペレット状に形成されたアルミニウ ム板3を圧力3 t でプレス圧着し、次いでこのアルミニ ウム板3上にペレット状に形成されたリチウム板4を圧 カ20kgでプレス圧着する。アルミニウム板3の厚さ はリチウム板4の厚さに対して1.3~5倍の範囲に形 成されている。



FP03-0354 **O**4. 1.27

SEARCH REPORT

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極を構成するリチウム-アルミニウム 合金をケース内で完成させるコイン形リチウム二次電池 の製造方法において、

負極ケースの集電面にアルミニウム板を圧着し、その後 リチウム板を前記アルミニウム板に圧着する工程を備 え、前記アルミニウム板の厚さがリチウム板の厚さの 1.3~5倍の範囲にある、

ことを特徴とするコイン形リチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、負極の湾曲を原因として電池全体の厚さが規格値を超えることを防止するコイン形リチウム二次電池の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】コイン形リチウム二次電池は、正極と、 リチウム負極と、これら正、負極間に介在されるセパレ ータおよび非水電解液から構成され、これらをコイン形 ケース内に収納してなっている。

【0003】リチウム負極は、アルミニウムを合金化したものが用いられる。この合金化方法としては、負極を構成するリチウムーアルミニウム合金をケース内で完成させるものがある。この方法では、一般に、負極ケースの集電面にアルミニウム板を圧着し、その後リチウム板を前記アルミニウム板に圧着し、経時変化によりケース内で合金化させている。

【0004】しかしながら、アルミニウム板とリチウム板との積層構造であるため、リチウムーアルミニウム合金の膨脹にともなって負極が湾曲し、この結果ケースの厚さを増大させて、電池全体の厚さを規格値より大きくさせ、製品歩留まりを低下させるとともに、負極が集電面から剥離することにより電池性能も劣化する欠点が生じていた。

【0005】この対策として従来では、a. 例えば特開昭62-123663号公報に開示されているように、アルミニウム板の上下にリチウム板を積層した三層構造のものを用いる方法や、b. 特開平3-110756号公報に開示されているように、アルミニウム板とリチウム板とを積層後熱処理により強制的に合金化させる方法や、c. 実開平2-119354号公報に開示されているように、膨脹または収縮発生面と反対の面に溝部を刻設する方法、が提案されている。

【0006】しかしながら、これらの方法には以下のような問題点があった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】すなわち、a. の方法では、三層構造であるため工程が複雑化し、リチウムと 圧着用治具との貼り付きが両面で起こるため、取扱が困難であり、製造上の制約があった。また、リチウム板と

アルミニウム板との厚さの関係については何等考慮されていないので、根本的に負極の湾曲を防止することはできない。

【0008】また、b.の方法では、リチウムの融点 (180℃)以上である300~400℃で加熱するため酸化膜が生成しやすく、製造雰囲気における酸素や水分の混入を極力押さえなければならず、同じく製造上の制約が生ずるほか、この方法で作られた電池のサイクル特性は、電池内に放置されたリチウムとアルミニウムとの貼り合わせにより合金化するものに比べて劣っていた。

【0009】さらに、c.の方法では、負極の湾曲はある程度押さえられるものの工程が複雑であり、また溝部が形成されている分だけ電気容量的なロスが生じていた。

【0010】本発明は前記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、負極を構成するアルミニウム板とリチウム板との板厚比を管理することで、アルミニウムの合金化に際して負極の湾曲などの不都合を生じないコイン20形リチウム二次電池の製造方法を提供することにある。【0011】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、負極を構成するリチウムーアルミニウム合金をケース内で完成させるコイン形リチウム二次電池の製造方法において、負極ケースの集電面にアルミニウム板を圧着し、その後リチウム板を前記アルミニウム板に圧着する工程を備え、前記アルミニウム板の厚さがリチウム板の厚さの1.3~5倍の範囲にあることを特徴とするものである。

30 [0012]

【作用】合金化の過程はアルミニウム中にリチウムが侵入することによって行われ、アルミニウムとリチウムとの境界付近の合金化した部分は膨脹し、反応に関与しないアルミニウム部分は膨脹しないので、アルミニウムの部分の厚さが一定以上厚ければ、アルミニウム部分の曲げ削性によって湾曲はまったく生じないか、無視できる程度に小さく押さえられる。この値は板厚比で最低アルミニウム板の厚さがリチウム板の厚さの1.3倍あればよいことが確認されている。また、5倍を超えて厚い場合には、リチウムの量にのみ依存する負極活物質容量が不足して電池特性に影響が生ずるため、その比率は1.3~5倍の範囲が好ましいものとなる。

[0013]

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面を用いて詳細に説明する。図1 (a) ~ (e) は、本発明によるコイン形リチウム二次電池の製造手順を示すものである。まず(a) において、負極ケース1の内底面にはあらかじめステンレス製などの集電ネット2が一体化されている。この集電ネット2上に(b),(c) に示すよう

50 に、ペレット状に形成されたアルミニウム板3を圧力3

(2)

10

tでプレス圧着し、次いでこのアルミニウム板3上にペレット状に形成されたリチウム板4を圧力20Kgでプレス圧着する。

【0014】このとき、アルミニウム板3の厚さをリチウム板4の厚さに対し1.3~5倍の範囲とすることで、後の合金化に際し電池厚さを増大させることがない。すなわち、合金化の過程はアルミニウム中にリチウムが侵入することによって行われ、アルミニウムとリチウムとの境界付近の合金化した部分は膨脹し、反応に関与しないアルミニウム部分は膨脹しないので、アルミニウムの部分の厚さが一定以上厚ければ、アルミニウム部分の曲げ剛性によって負極の湾曲はまったく生じないか、無視できる程度に小さく押さえられる。この値は板厚比で最低アルミニウム板の厚さがリチウム板の厚さの1.3倍あればよいことが、後述する測定結果により確認されている。また、5倍を超えて厚い場合には電池特性に影響が生ずるため、その比率は1.3~5倍の範囲が好ましい。

【0015】以上の工程とは別に、図1 (d) に示すように、内底面に集電ネット5を一体化した正極ケース6の内底面にペレット状に形成された正極7を配置し、この上面にセパレータ8を配置し、電解液を吸液させたものが用意される。

【0016】正極7は、リチウムをあらかじめドープした二酸化マンガンと、導電剤としてのカーボンおよびバインダとしてのテフロン粉末を、6:1:0.25の割合で混合し、造粒後ペレット状に成形して集電ネット5に圧着させ、乾燥熱処理したものである。

【0017】セパレータ8は、負極側がマイクロポーラスフィルム、正極側が不織布面となるように積層された 二層構造のものが用いられる。

【0018】さらに、電解液としては、PC+DME+DO/LiClO4の1:1:0.5/1mol/lが 用いられる。

【0019】そして、乾燥雰囲気中で(c)の工程で作られた負極ケース1を封口ガスケット9を介して正極ケース6に嵌合し、ケース6の開口をかしめ付ければ、

(e) に示すように、内部密封されたコイン形リチウム 二次電池が完成する。

【0020】この電池は完成後放置することにより、内部のリチウム板4がアルミニウム板3との境界面で合金化し、リチウム負極が完成することになる。なお、アルミニウムに対するリチウムの合金化は、両者の原子比で50:50となった時点でほぼ終了したと見られる程度に極度に進行が遅くなり、この時点が電池完成後40日程度となっている。

【0021】以上の構成において、前記アルミニウム板

4

3とリチウム板4の厚さの比率を種々変えたML2016形電池を製作し、40日経過後の厚さを調べた結果、図2の測定結果を得た。なお、組立直後のML2016形電池の厚さ(総高)の平均値は1.52mmであり、最大厚さの規格は1.6mmである。この図に示す結果から明らかなように、アルミニウム/リチウムの厚さ比が1.3を下回った場合には、規格値より厚さが増し、負極内部で湾曲が発生していることが確認された。これらのサンプルは、当然ながら製品としては不良である。

【0022】また、前記アルミニウム板3とリチウム板4の厚さの比率を種々変えたML2032形電池を製作し、40日経過後の厚さを調べた結果、図3の測定結果を得た。なお、組立直後のML2032形電池の厚さ

(総高)の平均値は3.05㎜であり、最大厚さの規格は3.2mmである。この図に示す結果から明らかなように、アルミニウム/リチウムの厚さ比が2.0を下回った場合には、規格値より極端に厚さが増し、負極内部で湾曲が発生していることが確認された。また、このように、厚さが厚い電池であるほど負極の湾曲による影響20が顕著であることが確認された。

【0023】さらに、これらの不良品は、当然ながら負極が集電体から剥離した状態となっているため、負極の 集電性能も損なわれ、電池特性も劣化する。

[0024]

【発明の効果】以上実施例によって詳細に説明したように、本発明に係るコイン形リチウム二次電池の製造方法によれば、リチウムの板厚に対するアルミニウムの板厚の比率を1.3~5倍の範囲とすることにより、負極の湾曲を原因として電池全体の厚さが規格値を超えることの方法より製造が容易で、製造上の困難や構造上の不具合もない利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)~(e)は本発明の製造手順を示す説明図である。

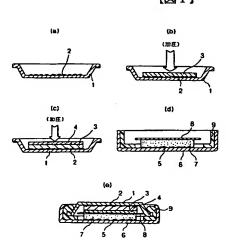
【図2】ML2016形電池のアルミニウム/リチウム の板厚比と40日経過後の電池厚さとの関係を示すグラフである。

【図3】ML2032形電池のアルミニウム/リチウム 40 の板厚比と40日経過後の電池厚さとの関係を示すグラフである。

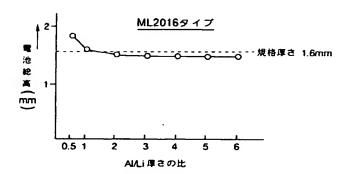
【符号の説明】

- 1 負極ケース
- 2 集電ネット
- 3 アルミニウム板
- 4 リチウム板

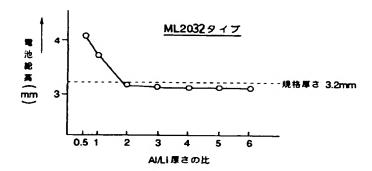
[図1]



[図2]



[図3]



フロントページの続き

(72)発明者 田中 秀敏 東京都港区新橋 5 丁目36番11号 富士電気 化学株式会社内

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Downer.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.